

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-000979

(43)Date of publication of application : 06.01.1999

(51)Int.Cl.

B32B 27/36
B32B 27/30
B32B 27/32

(21)Application number : 09-172913

(71)Applicant : GUNZE LTD

(22)Date of filing : 12.06.1997

(72)Inventor : YAGI MUNEHARU
KATSUSHIRO SHIYUOGO

(54) COMPOSITE FILM WITH STAINPROOF PROPERTY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a film for a wall mounting material having excellent stainproof property, bleed preventiveness of plasticizer, embossing processability, thermal press bondability and to provide the wall mounting material using the film.

SOLUTION: The composite film comprises at least two layers of a stainproof layer and an amorphous polyester resin layer having a glass transition point of 35 to 100° C. The composite film and polyvinyl chloride base material are thermally press bonded to obtain a wall mounting material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.07.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3098205

[Date of registration] 11.08.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-979

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月6日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
B 3 2 B 27/36		B 3 2 B 27/36
27/30	1 0 1	27/30
27/32		27/32
		1 0 1
		C

審査請求 有 請求項の数 4 F D (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平9-172913	(71) 出願人	000001339 グンゼ株式会社 京都府綾部市青野町膳所1番地
(22) 出願日	平成9年(1997) 6月12日	(72) 発明者	八木宗治 滋賀県守山市森川原町163番地グンゼ株式 会社滋賀研究所内
		(72) 発明者	勝城昇悟 滋賀県守山市森川原町163番地グンゼ株式 会社滋賀研究所内

(54) 【発明の名称】 防汚性を有する複合フィルム

(57) 【要約】

【課題】 防汚性、可塑剤のブリード防止性とエンボス加工性と熱圧着性に優れた壁装材用フィルムを提供すること。またそれを使ってなる壁装材を提供すること。

【解決手段】 フィルムを、防汚層とガラス転移点が35～100℃の非晶性ポリエステル樹脂層の少なくとも二層からなる複合フィルムとする。そしてこの複合フィルムとポリ塩化ビニル基材とを熱圧着することにより、壁装材を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】防汚層とガラス転移点が 35～100℃の非晶性ポリエステル樹脂層の少なくとも二層からなる複合フィルム。

【請求項 2】防汚層とガラス転移点が 35～100℃の非晶性ポリエステル樹脂層の少なくとも二層からなる複合フィルムが、無地または印刷が施されたポリ塩化ビニル基材の少なくとも片面に熱圧着により一体化された積層体。

【請求項 3】防汚層が、融点が 250℃以上の結晶性ポリエステル樹脂層である、請求項 1 に記載の複合フィルム、または請求項 2 に記載の積層体。

【請求項 4】防汚層が結晶性ポリプロピレン樹脂層である、請求項 1 に記載の複合フィルム、または請求項 2 に記載の積層体。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、防汚性とエンボス加工性に優れた壁装材に関する。

【0002】

【従来の技術】壁紙や化粧シート等壁装材の素材として、諸物性に優れ、成形加工性もよく、安価であるという理由からポリ塩化ビニルが多用されている。しかしポリ塩化ビニルは汚れやすく、また一度汚れるとその汚れが落ちにくいという問題があった。またポリ塩化ビニルは一般に可塑剤が配合されているため、その可塑剤が表面にブリードして汚れるという問題もあった。

【0003】これらの問題を解決するために、ポリ塩化ビニルの表面にフィルムを貼り合わせる事が検討されてきた。例えば、特開平 7-232415 号公報、特開平 7-290667 号公報などがある。一方、フィルムに要求される特性としては、防汚性、可塑剤のブリード防止性の他に、エンボス加工性も強く要求されている。何故なら、壁紙や化粧シートの商品価値としてその意匠性が大きなウェイトを持ち、意匠性はエンボス加工性に大きく依存しているからである。エンボス加工性についても種々検討されてきたが、防汚性、可塑剤のブリード防止性とエンボス加工性の両方を顧客に充分満足させるものはいまだ得られていなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題の一つは、防汚性、可塑剤のブリード防止性とエンボス加工性の両方を兼ね備えたフィルムを提供することにある。さらにはポリ塩化ビニル基材との熱圧着性にも優れたフィルムを提供することにある。

【0005】もう一つの課題は、有機溶剤を用いずに、防汚性、可塑剤のブリード防止性とエンボス加工性の両方を兼ね備えたフィルムと無地または印刷が施されたポリ塩化ビニル基材（以下単にポリ塩化ビニル基材と呼ぶ）とが一体化された積層体を提供することにある。

【0006】さらにもう一つの課題は、特定の防汚層を有する複合フィルムを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記の課題を解決するための手段として本発明は、防汚層とガラス転移点が 35～100℃の非晶性ポリエステル樹脂層の少なくとも二層からなる複合フィルムであることを特徴とする。そして防汚層とガラス転移点が 35～100℃の非晶性ポリエステル樹脂層の少なくとも二層からなる複合フィルムが、ポリ塩化ビニル基材の少なくとも片面に熱圧着により一体化された積層体であることを特徴とする。

【0008】さらに防汚層が、融点が 250℃以上の結晶性ポリエステル樹脂層、または結晶性ポリプロピレン樹脂層であることを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を以下に詳述する。

【0010】請求項 1 の発明は、防汚性、可塑剤のブリード防止性とエンボス加工性と熱圧着性の 3 つの特性を併せ持つフィルムに関するものである。フィルムの構成を、防汚層とガラス転移点が 35～100℃の非晶性ポリエステル樹脂層の少なくとも二層からなる複合フィルムとすることにより、防汚性、可塑剤のブリード防止性とエンボス加工性と熱圧着性の 3 つの特性を併せ持つフィルムが得られる。

【0011】防汚層の素材としては特に制限はなく、例えば、ポリプロピレン層、ポリエチレン層、ポリエステル層、フッ素系樹脂層等、防汚性に優れる層であればよい。ポリエステル層の場合はより高融点のものが性能的に好ましい。防汚層は無延伸であっても延伸したものであってもよいが、エンボス加工性からは無延伸のものがより望ましい。

【0012】防汚層の厚さは特に限定するものではない。素材の性能、価格にもよるが、厚さが厚くなると防汚層にかかるコストが高くなるだけでなく、エンボス加工性を付与するため後述する非晶性ポリエステルの厚さも厚くする必要があるのだからコストが高くなる。これらを考慮して厚さを決めればよく、通常 1～100 ミクロン程度が望ましい。

【0013】防汚層には難燃剤、防カビ剤、抗菌剤等各種の機能剤を配合してもよく、あるいは防汚性を損なわない範囲内で防汚層の表面に各種の機能剤を点在させてもよい。また防汚層の表面は平滑であっても、艶消し状であってもよい。

【0014】防汚層と複合フィルムを構成する他の層は、ガラス転移点が 35～100℃の非晶性ポリエステル樹脂層である。このような特定のポリエステル樹脂層を設けることにより、ポリ塩化ビニル基材と熱圧着により強固に接着するだけでなく、エンボス加工性に優れた複合フィルムを得ることができる。即ち、このポリエス

テル樹脂層はエンボス加工性に非常に優れるため、防汚層がたとえエンボス性に欠けるものであってもこのポリエステル樹脂層にひきつられ、結果として防汚層を含む複合フィルムもエンボス加工性に優れたフィルムとなるのである。従って従来、防汚性に優れるがエンボス加工性に欠けるために良好な製品とならなかったポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル等の樹脂が防汚層として有効に使えるようになったのである。

【0015】非晶性ポリエステル樹脂は、ガラス転移点が低くなるとフィルムの熱安定性が悪くなる傾向にあり、ガラス転移点が高くなるとポリ塩化ビニル基材との熱圧着性能が悪くなる傾向にある。従って、ガラス転移点は35~100℃、好ましくは50~95℃、さらに好ましくは65~90℃の範囲にあるものが望ましい。

【0016】該ポリエステル樹脂は非晶性であることが望ましい。何故なら結晶性ポリエステル樹脂はポリ塩化ビニル基材との熱圧着性能に劣るからである。ここでいう非晶性とは、原料ペレットまたはフィルムを一旦加熱溶解させた後徐冷したものが非晶性であるという、樹脂本来が持つ性質をいう。

【0017】非晶性ポリエステル樹脂の固有粘度は0.4dl/g以上、好ましくは0.5dl/g以上、さらに好ましくは0.6dl/g以上であることが望ましい。何故なら0.4dl/g未満ではフィルム強度が弱くなる傾向にあるため、ポリ塩化ビニル基材との接着力も弱くなる傾向にあるからである。

【0018】このような特定のポリエステル樹脂は、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸、テレフタル酸以外に必要な他のジカルボン酸成分としてイソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバチン酸、シュウ酸等の脂肪族ジカルボン酸、及びそれらの誘導体を用い、ジオール成分としてエチレングリコール、エチレングリコール以外に必要な他のジオール成分としてブタンジオール等のアルキレングリコール、シクロヘキサジメタノール等の脂環式ジオール、キシリレングリコール等の芳香族ジオール、及びそれらの誘導体を用いることにより製造できる。

【0019】非晶性ポリエステル樹脂層の厚さは、1ミクロン以上で且つ防汚層の厚さの0.1倍以上、好ましくは0.2倍以上、さらに好ましくは0.3倍以上あるのが望ましい。1ミクロン未満ではポリ塩化ビニル基材との十分な接着強度が得にくい傾向にあり、後述するような可塑剤のブリード防止性も小さくなる。また防汚層の厚さの0.1倍未満では防汚層へのエンボス加工性の付与が充分でない傾向にある。厚さの上限は特になくコスト等を考慮して決めればよいが、通常100ミクロン程度が望ましい。

【0020】非晶性ポリエステル樹脂層の作用としては、前記したポリ塩化ビニル基材との熱圧着性能と防汚

層へのエンボス加工性の付与以外に、可塑剤のブリード防止性もある。このような3つの作用があるものは従来無かった。可塑剤のブリード防止性に優れるのは、有機溶剤系ポリエステル接着剤に比べ高分子量だからであり、このため防汚層の厚さを薄くしてもよいという利点を有す。

【0021】非晶性ポリエステル樹脂層にはその性能を損なわない範囲内で、目的に応じ、例えば結晶性ポリエステル樹脂やその他の樹脂、あるいは難燃剤、無機微粒子等各種添加剤を配合してもよい。

【0022】非晶性ポリエステル樹脂層は無延伸であっても延伸したものであってもよいが、熱安定性の点からは無延伸であるほうがより望ましい。また非晶性ポリエステル樹脂層表面にはコロナ放電処理等公知の表面処理を施してもよい。

【0023】防汚層と非晶性ポリエステル樹脂層とを複合化する方法は公知のいかなる方法を用いてもよい。例えば、延伸もしくは無延伸の防汚層を製膜しその上に非晶性ポリエステル樹脂を押出しラミする方法、延伸もしくは無延伸の非晶性ポリエステル樹脂層を製膜しその上に防汚層を押出しラミする方法、あるいは、防汚層と非晶性ポリエステル樹脂層とを共押出し製膜しそのまましくは共延伸して得る方法等が例示できる。なかでも、防汚層のエンボス加工性、非晶性ポリエステル層の熱安定性の点からは、防汚層と非晶性ポリエステル樹脂層とが共に無延伸層となる複合化の方法がより望ましい。

【0024】防汚層と非晶性ポリエステル樹脂層との間には、目的に応じ、例えば接着性樹脂層やその他の層を一層以上設けてもよい。

【0025】なお非晶性ポリエステル樹脂層はポリ塩化ビニル基材以外に、例えば紙や木材等あるいはそれらに用いられる印刷インキとも熱圧着性能がよいので、複合フィルムはそれらの防汚用としても使用可能である。

【0026】請求項2の発明は、有機溶剤を用いずに、防汚性、可塑剤のブリード防止性とエンボス加工性と熱圧着性の3つの特性を併せ持つ複合フィルムとポリ塩化ビニル基材とが一体化された積層体に関するものである。複合フィルムは前記した防汚層と非晶性ポリエステル樹脂層の少なくとも二層からなる複合フィルムであり、ポリ塩化ビニル基材は前記した無地または印刷が施されたポリ塩化ビニル基材である。本発明でいうポリ塩化ビニル基材とはポリ塩化ビニル、または酢酸ビニルやアクリル酸エステル等塩化ビニルと共重合可能なモノマーとの共重合体、またはそれらの混合物からなる基材をいう。ポリ塩化ビニル基材は無発泡体であっても発泡体であってもよい。さらに前記積層体を作成した後にポリ塩化ビニル基材を発泡させてもよい。

【0027】ポリ塩化ビニル基材に印刷を施す場合の印刷インキとしては通常用いられるインキでよい。例えばアクリル系、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩素化

ポリオレフィン、セルロース系、ウレタン系等の樹脂に顔料染料等の着色剤、分散剤、溶剤等を適宜混合し溶解させたものが例示できる。

【0028】複合フィルムとポリ塩化ビニル基材とから積層体を得る方法として本発明は、熱圧着による方法を採用。熱圧着条件としては例えば、速度3～70 m/分で、圧力3～60 Kg/cm²、温度100～200℃が例示できる。熱圧着と同時にエンボス加工してもよいし、後工程でエンボス加工してもよい。またエンボス加工が不必要なら、しなくてもよい。

【0029】熱圧着により複合フィルムとポリ塩化ビニル基材とは接着力が1.5 Kg/cm以上の強固に一体化するだけでなく、従来のいわゆるドライラミと呼ばれる積層方法では必要とされた有機溶剤を用いないので、有機溶剤に起因する弊害、即ち、火災の危険性、作業者の健康面への影響、資源の浪費等の問題が解決できる。

【0030】請求項3の発明は、好ましい防汚層に関するものである。防汚層を、融点が250℃以上の結晶性ポリエステル樹脂層とすることにより、防汚性、可塑剤のブリード防止性が共に優れた複合フィルム及び積層体が得られる。融点が250℃未満のものでは防汚性が充分ではなく、また非晶性のものも防汚性が充分ではない。ここでいう結晶性とは、原料ペレットまたはフィルムを一旦加熱溶解させた後徐冷したものが結晶性であるという、樹脂本来が持つ性質をいう。

【0031】結晶性ポリエステル樹脂の固有粘度は0.4 dl/g以上、好ましくは0.5 dl/g以上、さらに好ましくは0.6 dl/g以上であることが望ましい。何故なら0.4 dl/g未満では油性の汚れに対する防汚性が悪くなる傾向にあるからである。

【0032】このような特定のポリエステル樹脂は、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸、テレフタル酸以外に必要な他のジカルボン酸成分としてイソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバチン酸、シュウ酸等の脂肪族ジカルボン酸、及びそれらの誘導体を用い、ジオール成分としてエチレングリコール、エチレングリコール以外に必要な他のジオール成分としてブタンジオール等のアルキレングリコール、シクロヘキサジメタノール等の脂環式ジオール、キシリレングリコール等の芳香族ジオール、及びそれらの誘導体を用いることにより製造できる。

【0033】結晶性ポリエステル樹脂層にはその性能を損なわない範囲内で、目的に応じ、例えばそれより融点の低い結晶性ポリエステル樹脂、非晶性ポリエステル樹脂、あるいはその他の樹脂等を配合してもよい。

【0034】請求項4の発明は、好ましい防汚層に関するものである。防汚層を結晶性ポリプロピレン樹脂層とすることにより、防汚性、可塑剤のブリード防止性に優れた複合フィルム及び積層体が得られる。結晶性ポリプ

ロピレン樹脂としては例えばホモのポリプロピレン樹脂、エチレンとプロピレンとのブロック共重合体、エチレン等共重合可能な1種以上のモノマーとプロピレンとの共重合体が例示できる。非晶性のポリプロピレンでは油性の汚れに対する防汚性が充分でない。ここでいう結晶性とは、原料ペレットまたはフィルムを一旦加熱溶解させた後徐冷したものが結晶性であるという、樹脂本来が持つ性質をいう。

【0035】

【実施例】次に本発明の代表的な実施例を挙げて説明する。

【0036】本発明において使用した物性値の測定方法及び評価方法は次の通りである。

【0037】ポリエステル樹脂のガラス転移点と融点は、島津製作所製のDSC-50を用いて、JIS K 7121に準じて測定した。

【0038】ポリエステル樹脂とポリプロピレン樹脂の非晶性、結晶性は、以下の方法により判別した。即ち、島津製作所製のDSC-50を用いて、試料を昇温速度10℃/分で30℃から、ポリエステル樹脂の場合は280℃までポリプロピレン樹脂の場合は200℃まで昇温し、次いで降温速度10℃/分で30℃まで冷却する。そして再度上記条件で昇温したときに融解ピークが現れないものを非晶性、融解ピークが現れたものを結晶性とした。

【0039】非晶性または結晶性ポリエステル樹脂の固有粘度は、フェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン(1:1重量比)混合溶媒に溶解し(濃度0.5 g/100 ml)、(株)柴山科学器械製作所製のSS-600-L1毛細管粘度自動測定装置を用いて測定した。

【0040】フィルムとポリ塩化ビニル基材との接着力は、180度剥離で、JIS K 6732に準じて測定し、1.5 Kg/cm以上あるものを◎、1.5 Kg/cm未満～1.0 Kg/cm以上のものを○、1.0 Kg/cm未満～0.5 Kg/cm以上のものを△、0.5 Kg/cm未満のものを×とした。

【0041】エンボス加工性の評価は、エンボス加工後の積層体を目視し、エンボスによる凹凸が積層体の表面に充分賦形されているものを◎、賦形されているものを○、やや賦形されているものを△、賦形されていないものを×とした。

【0042】防汚性の評価は、市販の赤と黒の油性マジックインキで汚染し、25℃で1週間放置後、ベンジン及びエタノールでふき取り、汚れが全く残らないものを◎(5級)、ほとんど残らないものを○(4級)、やや残るものを△(3級)、かなり残るものを×(2級)、濃く残るものを××(1級)とした。

【0043】可塑剤のブリード防止性能の評価は、防汚層の材質性能評価と積層体のブリード防止性の2につ

いて行った。即ち防汚層の材質性能評価としては、厚さ100ミクロン、10cm×10cmのフィルムを300mlのジオクチルフタレート(DOP)に30℃で1週間浸漬した後のDOPの吸収量を測定し、吸収量が0.5mg未満のものを◎、0.5mg以上～1mg未満のものを○、1mg以上～5mg未満のものを△、5mg以上のものを×とした。また積層体のブリード防止性の評価は、積層体を3Kg/cm²の荷重をかけて70℃で24時間放置後、防汚層表面のDOPによるベタツキの状態を官能評価をし、ベタツキが全くないものを◎、ほとんどないものを○、ややあるものを△、ひどいものを×とした。

【0044】(実施例1) 2台の押出し機を用いて、ジカルボン酸成分がテレフタル酸であり、ジオール成分がエチレングリコールである結晶性ポリエステル樹脂(融点が254℃、固有粘度が0.78dl/g)と、ジカルボン酸成分がテレフタル酸であり、ジオール成分がエチレングリコールとシクロヘキサジメタノールである非晶性ポリエステル樹脂(ガラス転移点が82℃、固有粘度が0.75dl/g)とを各々溶解し、275℃のTダイスから共押出しし冷却固化して厚さ40ミクロンの無延伸の複合フィルムを得た(結晶性ポリエステル樹脂層が30ミクロン、非晶性ポリエステル樹脂層が10ミクロン)。

【0045】(実施例2) 可塑剤としてジオクチルフタレート(DOP)を35重量部含有する厚さ100ミクロンのポリ塩化ビニルシートと実施例1で得た複合フィルムとを、非晶性ポリエステル樹脂層とポリ塩化ビニルシートとが接するようにして、温度120℃、圧力10Kg/cm²で熱圧着し、続いてエンボスロール、130℃、5Kg/cm²でエンボス加工をして、エンボス模様のついた積層体を得た。この積層体は、表1に示したように、接着力、エンボス加工性、防汚性、可塑剤のブリード防止性共に優れた積層体であった。

【0046】(実施例3) 実施例2で使用したポリ塩化ビニルシートの表面に、塩酢ビ・アクリル系樹脂に顔料を分散したインキで図柄印刷し、このシートと実施例1で得た複合フィルムとを、図柄印刷面と非晶性ポリエステル樹脂層とが接するようにして、実施例2と同様にしてエンボス模様のついた積層体を得た。この積層体は、表1に示したように、接着力、エンボス加工性、防汚性、可塑剤のブリード防止性共に優れた積層体であった。

【0047】(比較例1) 実施例1で使用した結晶性ポリエステル樹脂を275℃のTダイスから押出しし冷却固化して厚さ40ミクロンの無延伸の単層フィルムを得た。このフィルムを用いて、実施例2、3と同様にして積層体を得た。この積層体は、表1に示したように、接着力が非常に弱く、エンボス加工性も悪く、実用に供せられないものであった。そのため防汚性、可塑剤のブリー

ド防止性の評価は行わなかった。

【0048】(比較例2) 実施例1で使用した非晶性ポリエステル樹脂を260℃のTダイスから押出しし冷却固化して厚さ40ミクロンの無延伸の単層フィルムを得た。このフィルムを用いて、実施例2、3と同様にして積層体を得た。この積層体は、表1に示したように、可塑剤のブリード防止性は良かったが、防汚性が悪かった。

【0049】(比較例3) 結晶性ポリエステル樹脂として、ジカルボン酸成分がテレフタル酸であり、ジオール成分がエチレングリコールとジエチレングリコールである結晶性ポリエステル樹脂(融点が233℃、固有粘度が0.77dl/g)を用いた以外、実施例1と同様にして厚さ40ミクロンの無延伸の複合フィルムを得た。このフィルムを用いて、実施例2、3と同様にして積層体を得た。この積層体は、表1に示したように、防汚性が不充分であった。

【0050】(実施例4) 実施例1で使用した結晶性ポリエステル樹脂を275℃のTダイスから押出しし冷却固化して厚さ200ミクロンの未延伸シートを製膜した。次いでこのシートをロール延伸機により85℃で縦方向に3.5倍延伸し、テンターにより90℃で横方向に4.0倍延伸し、220℃で熱固定した後、片面をコロナ放電処理をして厚さ15ミクロンの逐次2軸延伸フィルムを得た。次いで、このフィルムのコロナ放電処理面上に、ジカルボン酸成分がテレフタル酸とイソフタル酸とアジピン酸であり、ジオール成分がエチレングリコールとシクロヘキサジメタノールである非晶性ポリエステル樹脂(ガラス転移点が70℃、固有粘度が0.78)を厚さが20ミクロンになるように260℃で押出しラミし、厚さ35ミクロンの複合フィルムを得た。この複合フィルムを用いて、実施例2、3と同様にして積層体を得た。この積層体は、表1に示したように、各項目共に優れた積層体であった。

【0051】(比較例4) 実施例4で得た結晶性ポリエステル樹脂からなる2軸延伸フィルムと、実施例2で使用了無地のポリ塩化ビニルシート及び実施例3で使用了図柄印刷をしたポリ塩化ビニルシートとを、各々ポリエステル系接着剤(大日本インキ化学工業(株)製ディックドライLX-75Aと硬化剤KW-40を5:1で混合)を用いてドライラミした後、エンボスロール、130℃、5Kg/cm²でエンボス加工をした。この積層体は、表1に示したように、エンボスによる凹凸がほとんど賦形されていなかった。また接着力も充分あるとはいえないものであった。

【0052】(実施例5) 3台の押出し機を用いて、結晶性ホモポリプロピレン樹脂(密度が0.91、MFRが9.0)と無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂と実施例1で使用した非晶性ポリエステル樹脂とを各々溶解し、この順序で複合化するように250℃のTダイス

から共押出しし冷却固化して厚さ22ミクロンの無延伸の3層複合フィルムを得た(ホモポリプロピレン樹脂層が10ミクロン、酸変性ポリプロピレン樹脂層が2ミクロン、非晶性ポリエステル樹脂層が10ミクロン)。このフィルムを用いて、別途用意した発泡ポリ塩化ビニルシートの無地品及び塩酢ビ-アクリル系インキを使用した印刷品(各々、DOP30重量部含有、発泡倍率4倍、厚さ250ミクロン)と、非晶性ポリエステル樹脂層が発泡シートと接するようにして、温度125℃、圧力10Kg/cm²で熱圧着と同時にエンボス加工をして、エンボス模様のついた積層体を得た。この積層体は、表1に示したように、各項目共に優れた積層体であった。

【0053】(比較例5) 結晶性ホモポリプロピレン樹脂の代わりにエチレン-プロピレンラバー(密度が0.88、MFRが10.0)を用いた以外、実施例5と同様にして積層体を得た。この積層体は、表1に示したように、防汚性が悪かった。

【0054】(比較例6) 実施例5で使用した結晶性ホモポリプロピレン樹脂を250℃のTダイスから押出しし冷却固化した後、片面をコロナ放電処理をして、厚さ19ミクロンの無延伸の単層フィルムを得た。このフィルムと実施例5で使用した発泡ポリ塩化ビニルシートとを、フィルムのコロナ処理面と発泡シートとが接するようにして、各々ポリエーテルウレタン系接着剤(大日本インキ化学工業(株)製 ディックドライLX-783A、硬化剤KA-80を2:1で混合)を用いてドライラミした後、エンボスロール、125℃、10Kg/cm²でエンボス加工をした。この積層体は、表1に示したように、エンボスによる凹凸の賦形が不充分であり、可塑剤のブリード防止性も不十分であった。また接着力も充分あるとはいえないものであった。

【0055】(実施例6) 実施例1で使用した結晶性ポリエステル樹脂、非晶性ポリエステル樹脂、実施例4で使用した非晶性ポリエステル樹脂、実施例5で使用した結晶性ホモポリプロピレン樹脂、酸変性ポリプロピレン樹脂、比較例5で使用したエチレン-プロピレンラバーを用いて、各々100ミクロンの無延伸シートを作成し、DOPの吸収量を測定した。結果を表2に示す。こ

の表から判るように、非晶性ポリエステル樹脂は良好なDOPの吸収性を示した。このため、結晶性ホモポリプロピレン樹脂と酸変性ポリプロピレン樹脂はDOPの吸収性が悪いにもかかわらず、実施例5の積層体が良好な可塑剤のブリード防止性を示したと考えられる。

【0056】(実施例7) 日本ビニル工業会の性能表示規程に基づいて、実施例2、実施例3、実施例4及び実施例5で得た積層体(ポリ塩化ビニルシートは無地と図柄印刷したものの両方)の防汚性の評価を行った。結果はいずれの汚れに対しても5級(汚れが残らない)で、非常に優れていた。なおこの評価方法は、水性サインペン(ペンテル 黒)、クレヨン(サクラ 太巻きの赤)、コーヒー(ネスカフェ ゴールドブレンド)、醤油(キッコーマン濃い口)の4種類の汚れを付着させ、24時間後、ママレモンの原液を紙または布に含ませて拭き取り、次いで水を紙または布に含ませて拭き取り、目視にて、5級(汚れが残らない)、4級(ほとんど汚れが残らない)、3級(やや汚れが残る)、2級(かなり汚れが残る)、1級(汚れが濃く残る)と評価するものである。

【0057】(発明の効果) 本発明は、以上説明したような形態で実施され、以下に記載されるような効果を奏す。フィルムの構成を、防汚層とガラス転移点が35~100℃の非晶性ポリエステル樹脂層の少なくとも二層からなる複合フィルムとすることにより、防汚性、可塑剤のブリード防止性とエンボス加工性と熱圧着性の3つの特性を併せ持つ、優れた壁装材用フィルムが得られる。

【0058】防汚性、可塑剤のブリード防止性とエンボス加工性と熱圧着性の3つの特性を併せ持つ複合フィルムと、ポリ塩化ビニル基材とを、有機溶剤を用いずに熱圧着にて一体化することにより、有機溶剤に起因する各種の弊害が解決でき、意匠性に富んだ優れた壁装材が得られる。

【0059】防汚層を、融点が250℃以上の結晶性ポリエステル樹脂層、または結晶性ポリプロピレン樹脂層とすることにより、優れた壁装材用フィルム及び優れた壁装材が得られる。

【表1】

	ポリ塩化ビニル 基材との接着力	エンボス 加工性	防汚性	可塑剤のブリーチ防止性
実施例 2	◎	◎	◎	◎
実施例 3	◎	◎	◎	◎
比較例 1 基材無地	×	△	—	—
同、基材印刷	×	△	—	—
比較例 2 基材無地	◎	◎	×	○
同、基材印刷	◎	◎	×	○
比較例 3 基材無地	◎	◎	△	◎
同、基材印刷	◎	◎	△	◎
実施例 4 基材無地	◎	○	◎	◎
同、基材印刷	◎	○	◎	◎
比較例 4 基材無地	○～△	×	◎	◎
同、基材印刷	○～△	×	◎	◎
実施例 5 基材無地	◎	◎	◎	○
同、基材印刷	◎	◎	◎	○
比較例 5 基材無地	◎	◎	×	○
同、基材印刷	◎	◎	×	○
比較例 6 基材無地	○～△	△	◎	△
同、基材印刷	○～△	△	◎	△

【表 2】

	DOPの吸収量
実施例 1 の結晶性ポリエステル	◎
実施例 1 の非晶性ポリエステル	○
実施例 4 の非晶性ポリエステル	○
実施例 5 の結晶性ポリプロピレン	△
実施例 5 の酸変性ポリプロピレン	△
比較例 5 のエチレン-プロピレンラバー	×

【手続補正書】

【提出日】平成9年9月8日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】防汚性を有する複合フィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】防汚層とガラス転移点が35～100℃の非晶性ポリエステル樹脂層の少なくとも二層からなる複合フィルム。

【請求項 2】防汚層とガラス転移点が35～100℃の

非晶性ポリエステル樹脂層の少なくとも二層からなる複合フィルムが、無地または印刷が施されたポリ塩化ビニル基材の少なくとも片面に熱圧着により一体化された積層体。

【請求項 3】防汚層が、融点が250℃以上の結晶性ポリエステル樹脂層である、請求項 1 に記載の複合フィルム、または請求項 2 に記載の積層体。

【請求項 4】防汚層が結晶性ポリプロピレン樹脂層である、請求項 1 に記載の複合フィルム、または請求項 2 に記載の積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、防汚性とエンボス

加工性に優れた壁装材に関する。

【0002】

【従来の技術】壁紙や化粧シート等壁装材の素材として、諸物性に優れ、成形加工性もよく、安価であるという理由からポリ塩化ビニルが多用されている。しかしポリ塩化ビニルは汚れやすく、また一度汚れるとその汚れが落ちにくいという問題があった。またポリ塩化ビニルは一般に可塑剤が配合されているため、その可塑剤が表面にブリードして汚れるという問題もあった。

【0003】これらの問題を解決するために、ポリ塩化ビニルの表面にフィルムを貼り合わせることで検討されてきた。例えば、特開平7-232415号公報、特開平7-290667号公報などがある。一方、フィルムに要求される特性としては、防汚性、可塑剤のブリード防止性の他に、エンボス加工性も強く要求されている。何故なら、壁紙や化粧シートの商品価値としてその意匠性が大きなウェイトを持ち、意匠性はエンボス加工性に大きく依存しているからである。エンボス加工性についても種々検討されてきたが、防汚性、可塑剤のブリード防止性とエンボス加工性の両方を顧客に充分満足させるものはいまだ得られていなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題の一つは、防汚性、可塑剤のブリード防止性とエンボス加工性の両方を兼ね備えたフィルムを提供することにある。さらにはポリ塩化ビニル基材との熱圧着性にも優れたフィルムを提供することにある。

【0005】もう一つの課題は、有機溶剤を用いずに、防汚性、可塑剤のブリード防止性とエンボス加工性の両方を兼ね備えたフィルムと無地または印刷が施されたポリ塩化ビニル基材（以下単にポリ塩化ビニル基材と呼ぶ）とが一体化された積層体を提供することにある。

【0006】さらにもう一つの課題は、特定の防汚層を有する複合フィルムを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記の課題を解決するための手段として本発明は、防汚層とガラス転移点が35～100℃の非晶性ポリエステル樹脂層の少なくとも二層からなる複合フィルムであることを特徴とする。そして防汚層とガラス転移点が35～100℃の非晶性ポリエステル樹脂層の少なくとも二層からなる複合フィルムが、ポリ塩化ビニル基材の少なくとも片面に熱圧着により一体化された積層体であることを特徴とする。

【0008】さらに防汚層が、融点が250℃以上の結晶性ポリエステル樹脂層、または結晶性ポリプロピレン樹脂層であることを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を以下に詳述する。

【0010】請求項1の発明は、防汚性、可塑剤のブリー

ド防止性とエンボス加工性と熱圧着性の3つの特性を併せ持つフィルムに関するものである。フィルムの構成を、防汚層とガラス転移点が35～100℃の非晶性ポリエステル樹脂層の少なくとも二層からなる複合フィルムとすることにより、防汚性、可塑剤のブリード防止性とエンボス加工性と熱圧着性の3つの特性を併せ持つフィルムが得られる。

【0011】防汚層の素材としては特に制限はなく、例えば、ポリプロピレン層、ポリエチレン層、ポリエステル層、フッ素系樹脂層等、防汚性に優れる層であればよい。ポリエステル層の場合はより高融点のものが性能的に好ましい。防汚層は無延伸であっても延伸したものであってもよいが、エンボス加工性からは無延伸のものがより望ましい。

【0012】防汚層の厚さは特に限定するものではない。素材の性能、価格にもよるが、厚さが厚くなると防汚層にかかるコストが高くなるだけでなく、エンボス加工性を付与するため後述する非晶性ポリエステルの厚さも厚くする必要があるのでさらにコストが高くなる。これらを考慮して厚さを決めればよく、通常1～100ミクロン程度が望ましい。

【0013】防汚層には難燃剤、防カビ剤、抗菌剤等各種の機能剤を配合してもよく、あるいは防汚性を損わない範囲内で防汚層の表面に各種の機能剤を点在させてもよい。また防汚層の表面は平滑であっても、艶消し状であってもよい。

【0014】防汚層と複合フィルムを構成する他の層は、ガラス転移点が35～100℃の非晶性ポリエステル樹脂層である。このような特定のポリエステル樹脂層を設けることにより、ポリ塩化ビニル基材と熱圧着により強固に接着するだけでなく、エンボス加工性に優れた複合フィルムを得ることができる。即ち、このポリエステル樹脂層はエンボス加工性に非常に優れるため、防汚層がたとえエンボス性に欠けるものであってもこのポリエステル樹脂層にひきつられ、結果として防汚層を含む複合フィルムもエンボス加工性に優れたフィルムとなるのである。従って従来、防汚性に優れるがエンボス加工性に欠けるために良好な製品とならなかったポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル等の樹脂が防汚層として有効に使えるようになったのである。

【0015】非晶性ポリエステル樹脂は、ガラス転移点が低くなるとフィルムの熱安定性が悪くなる傾向にあり、ガラス転移点が高くなるとポリ塩化ビニル基材との熱圧着性能が悪くなる傾向にある。従って、ガラス転移点は35～100℃、好ましくは50～95℃、さらに好ましくは65～90℃の範囲にあるものが望ましい。

【0016】該ポリエステル樹脂は非晶性であることが望ましい。何故なら結晶性ポリエステル樹脂はポリ塩化ビニル基材との熱圧着性能に劣るからである。ここでいう非晶性とは、原料ペレットまたはフィルムを一旦加熱

熔融させた後徐冷したものが非晶性であるという、樹脂本来が持つ性質をいう。

【0017】非晶性ポリエステル樹脂の固有粘度は0.4 dl/g以上、好ましくは0.5 dl/g以上、さらに好ましくは0.6 dl/g以上であることが望ましい。何故なら0.4 dl/g未満ではフィルム強度が弱くなる傾向にあるため、ポリ塩化ビニル基材との接着力も弱くなる傾向にあるからである。

【0018】このような特定のポリエステル樹脂は、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸、テレフタル酸以外に必要な他のジカルボン酸成分としてイソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバチン酸、シュウ酸等の脂肪族ジカルボン酸、及びそれらの誘導体を用い、ジオール成分としてエチレングリコール、エチレングリコール以外に必要な他のジオール成分としてブタンジオール等のアルキレングリコール、シクロヘキサジメタノール等の脂環式ジオール、キシリレングリコール等の芳香族ジオール、及びそれらの誘導体を用いることにより製造できる。

【0019】非晶性ポリエステル樹脂層の厚さは、1ミクロン以上で且つ防汚層の厚さの0.1倍以上、好ましくは0.2倍以上、さらに好ましくは0.3倍以上あるのが望ましい。1ミクロン未満ではポリ塩化ビニル基材との十分な接着強度が得にくい傾向にあり、後述するような可塑剤のブリード防止性も小さくなる。また防汚層の厚さの0.1倍未満では防汚層へのエンボス加工性の付与が充分でない傾向にある。厚さの上限は特になくコスト等を考慮して決めればよいが、通常100ミクロン程度が望ましい。

【0020】非晶性ポリエステル樹脂層の作用としては、前記したポリ塩化ビニル基材との熱圧着性能と防汚層へのエンボス加工性の付与以外に、可塑剤のブリード防止性もある。このような3つの作用があるものは従来無かった。可塑剤のブリード防止性に優れるのは、有機溶剤系ポリエステル接着剤に比べ高分子量だからであり、このため防汚層の厚さを薄くしてもよいという利点を有す。

【0021】非晶性ポリエステル樹脂層にはその性能を損なわない範囲内で、目的に応じ、例えば結晶性ポリエステル樹脂やその他の樹脂、あるいは難燃剤、無機微粒子等各種添加剤を配合してもよい。

【0022】非晶性ポリエステル樹脂層は無延伸であっても延伸したものであってもよいが、熱安定性の点からは無延伸であるほうがより望ましい。また非晶性ポリエステル樹脂層表面にはコロナ放電処理等公知の表面処理を施してもよい。

【0023】防汚層と非晶性ポリエステル樹脂層とを複合化する方法は公知のいかなる方法を用いてもよい。例えば、延伸もしくは無延伸の防汚層を製膜しその上に非

晶性ポリエステル樹脂を押出しラミする方法、延伸もしくは無延伸の非晶性ポリエステル樹脂層を製膜しその上に防汚層を押出しラミする方法、あるいは、防汚層と非晶性ポリエステル樹脂層とを共押出し製膜しそのままもしくは共延伸して得る方法等が例示できる。なかでも、防汚層のエンボス加工性、非晶性ポリエステル層の熱安定性の点からは、防汚層と非晶性ポリエステル樹脂層とが共に無延伸層となる複合化の方法がより望ましい。

【0024】防汚層と非晶性ポリエステル樹脂層との間には、目的に応じ、例えば接着性樹脂層やその他の層を一層以上設けてもよい。

【0025】なお非晶性ポリエステル樹脂層はポリ塩化ビニル基材以外に、例えば紙や木材等あるいはそれらに用いられる印刷インキとも熱圧着性能がよいので、複合フィルムはそれらの防汚用としても使用可能である。

【0026】請求項2の発明は、有機溶剤を用いずに、防汚性、可塑剤のブリード防止性とエンボス加工性と熱圧着性の3つの特性を併せ持つ複合フィルムとポリ塩化ビニル基材とが一体化された積層体に関するものである。複合フィルムは前記した防汚層と非晶性ポリエステル樹脂層の少なくとも二層からなる複合フィルムであり、ポリ塩化ビニル基材は前記した無地または印刷が施されたポリ塩化ビニル基材である。本発明でいうポリ塩化ビニル基材とはポリ塩化ビニル、または酢酸ビニルやアクリル酸エステル等塩化ビニルと共重合可能なモノマーとの共重合体、またはそれらの混合物からなる基材をいう。ポリ塩化ビニル基材は無発泡体であっても発泡体であってもよい。さらに前記積層体を作成した後にポリ塩化ビニル基材を発泡させてもよい。

【0027】ポリ塩化ビニル基材に印刷を施す場合の印刷インキとしては通常用いられるインキでよい。例えばアクリル系、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩素化ポリオレフィン、セルロース系、ウレタン系等の樹脂に顔料染料等の着色剤、分散剤、溶剤等を適宜混合し溶解させたものが例示できる。

【0028】複合フィルムとポリ塩化ビニル基材とから積層体を得る方法として本発明は、熱圧着による方法を探る。熱圧着条件としては例えば、速度3~70m/分で、圧力3~60Kg/cm²、温度100~200℃が例示できる。熱圧着と同時にエンボス加工してもよいし、後工程でエンボス加工してもよい。またエンボス加工が不要なら、しなくてもよい。

【0029】熱圧着により複合フィルムとポリ塩化ビニル基材とは接着力が1.5Kg/cm以上の強固に一体化するだけでなく、従来のいわゆるドライラミと呼ばれる積層方法では必要とされた有機溶剤を用いないので、有機溶剤に起因する弊害、即ち、火災の危険性、作業者の健康面への影響、資源の浪費等の問題が解決できる。

【0030】請求項3の発明は、好ましい防汚層に関するものである。防汚層を、融点が250℃以上の結晶性

ポリエステル樹脂層とすることにより、防汚性、可塑剤のブリード防止性が共に優れた複合フィルム及び積層体が得られる。融点が250℃未満のものでは防汚性が充分ではなく、また非晶性のものも防汚性が充分ではない。ここでいう結晶性とは、原料ペレットまたはフィルムを一旦加熱溶解させた後徐冷したものが結晶性であるという、樹脂本来が持つ性質をいう。

【0031】結晶性ポリエステル樹脂の固有粘度は0.4dl/g以上、好ましくは0.5dl/g以上、さらに好ましくは0.6dl/g以上であることが望ましい。何故なら0.4dl/g未満では油性の汚れに対する防汚性が悪くなる傾向にあるからである。

【0032】このような特定のポリエステル樹脂は、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸、テレフタル酸以外に必要な他のジカルボン酸成分としてイソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバチン酸、シュウ酸等の脂肪族ジカルボン酸、及びそれらの誘導体を用い、ジオール成分としてエチレングリコール、エチレングリコール以外に必要な他のジオール成分としてブタンジオール等のアルキレングリコール、シクロヘキサジメタノール等の脂環式ジオール、キシリレングリコール等の芳香族ジオール、及びそれらの誘導体を用いることにより製造できる。

【0033】結晶性ポリエステル樹脂層にはその性能を損なわない範囲内で、目的に応じ、例えばそれより融点の低い結晶性ポリエステル樹脂、非晶性ポリエステル樹脂、あるいはその他の樹脂等を配合してもよい。

【0034】請求項4の発明は、好ましい防汚層に関するものである。防汚層を結晶性ポリプロピレン樹脂層とすることにより、防汚性、可塑剤のブリード防止性に優れた複合フィルム及び積層体が得られる。結晶性ポリプロピレン樹脂としては例えばホモのポリプロピレン樹脂、エチレンとプロピレンとのブロック共重合体、エチレン等共重合可能な1種以上のモノマーとプロピレンとの共重合体が例示できる。非晶性のポリプロピレンでは油性の汚れに対する防汚性が充分でない。ここでいう結晶性とは、原料ペレットまたはフィルムを一旦加熱溶解させた後徐冷したものが結晶性であるという、樹脂本来が持つ性質をいう。

【0035】

【実施例】次に本発明の代表的な実施例を挙げて説明する。

【0036】本発明において使用した物性値の測定方法及び評価方法は次の通りである。

【0037】ポリエステル樹脂のガラス転移点と融点は、島津製作所製のDSC-50を用いて、JIS K 7121に準じて測定した。

【0038】ポリエステル樹脂とポリプロピレン樹脂の非晶性、結晶性は、以下の方法により判別した。即ち、

島津製作所製のDSC-50を用いて、試料を昇温速度10℃/分で30℃から、ポリエステル樹脂の場合は280℃までポリプロピレン樹脂の場合は200℃まで昇温し、次いで降温速度10℃/分で30℃まで冷却する。そして再度上記条件で昇温したときに融解ピークが現れないものを非晶性、融解ピークが現れたものを結晶性とした。

【0039】非晶性または結晶性ポリエステル樹脂の固有粘度は、フェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン(1:1重量比)混合溶媒に溶解し(濃度0.5g/100ml)、(株)柴山科学器械製作所製のSS-600-L1毛細管粘度自動測定装置を用いて測定した。

【0040】フィルムとポリ塩化ビニル基材との接着力は、180度剥離で、JIS K 6732に準じて測定し、1.5Kg/cm以上あるものを◎、1.5Kg/cm未満～1.0Kg/cm以上のものを○、1.0Kg/cm未満～0.5Kg/cm以上のものを△、0.5Kg/cm未満のものを×とした。

【0041】エンボス加工性の評価は、エンボス加工後の積層体を目視し、エンボスによる凹凸が積層体の表面に充分賦形されているものを◎、賦形されているものを○、やや賦形されているものを△、賦形されていないものを×とした。

【0042】防汚性の評価は、市販の赤と黒の油性マジックインキで汚染し、25℃で1週間放置後、ベンジン及びエタノールでふき取り、汚れが全く残らないものを◎(5級)、ほとんど残らないものを○(4級)、やや残るものを△(3級)、かなり残るものを×(2級)、濃く残るものを××(1級)とした。

【0043】可塑剤のブリード防止性能の評価は、防汚層の材質性能評価と積層体のブリード防止性の2つについて行った。即ち防汚層の材質性能評価としては、厚さ100ミクロン、10cm×10cmのフィルムを300mlのジオクチルフタレート(DOP)に30℃で1週間浸漬した後のDOPの吸収量を測定し、吸収量が0.5mg未満のものを◎、0.5mg以上～1mg未満のものを○、1mg以上～5mg未満のものを△、5mg以上のものを×とした。また積層体のブリード防止性の評価は、積層体を3Kg/cm²の荷重をかけて70℃で24時間放置後、防汚層表面のDOPによるベタツキの状態を官能評価をし、ベタツキが全くないものを◎、ほとんどないものを○、ややあるものを△、ひどいものを×とした。

【0044】(実施例1)2台の押し機を用いて、ジカルボン酸成分がテレフタル酸であり、ジオール成分がエチレングリコールである結晶性ポリエステル樹脂(融点が254℃、固有粘度が0.78dl/g)と、ジカルボン酸成分がテレフタル酸であり、ジオール成分がエチレングリコールとシクロヘキサジメタノールである

非晶性ポリエステル樹脂（ガラス転移点が 82°C 、固有粘度が 0.75dl/g ）とを各々溶解し、 275°C のTダイスから共押し出し冷却固化して厚さ 40ミクロン の無延伸の複合フィルムを得た（結晶性ポリエステル樹脂層が 30ミクロン 、非晶性ポリエステル樹脂層が 10ミクロン ）。

【0045】（実施例2）可塑剤としてジオクチルフタレート（DOP）を35重量部含有する厚さ 100ミクロン のポリ塩化ビニルシートと実施例1で得た複合フィルムとを、非晶性ポリエステル樹脂層とポリ塩化ビニルシートとが接するようにして、温度 120°C 、圧力 10Kg/cm^2 で熱圧着し、続いてエンボスロール、 130°C 、 5Kg/cm^2 でエンボス加工をして、エンボス模様のついた積層体を得た。この積層体は、表1に示したように、接着力、エンボス加工性、防汚性、可塑剤のブリード防止性共に優れた積層体であった。

【0046】（実施例3）実施例2で使用したポリ塩化ビニルシートの表面に、塩酢ビークリル系樹脂に顔料を分散したインキで図柄印刷し、このシートと実施例1で得た複合フィルムとを、図柄印刷面と非晶性ポリエステル樹脂層とが接するようにして、実施例2と同様にしてエンボス模様のついた積層体を得た。この積層体は、表1に示したように、接着力、エンボス加工性、防汚性、可塑剤のブリード防止性共に優れた積層体であった。

【0047】（比較例1）実施例1で使用した結晶性ポリエステル樹脂を 275°C のTダイスから押し出し冷却固化して厚さ 40ミクロン の無延伸の単層フィルムを得た。このフィルムを用いて、実施例2、3と同様にして積層体を得た。この積層体は、表1に示したように、接着力が非常に弱く、エンボス加工性も悪く、実用に供せられないものであった。そのため防汚性、可塑剤のブリード防止性の評価は行わなかった。

【0048】（比較例2）実施例1で使用した非晶性ポリエステル樹脂を 260°C のTダイスから押し出し冷却固化して厚さ 40ミクロン の無延伸の単層フィルムを得た。このフィルムを用いて、実施例2、3と同様にして積層体を得た。この積層体は、表1に示したように、可塑剤のブリード防止性は良かったが、防汚性が悪かった。

【0049】（比較例3）結晶性ポリエステル樹脂として、ジカルボン酸成分がテレフタル酸であり、ジオール成分がエチレングリコールとジエチレングリコールである結晶性ポリエステル樹脂（融点が 233°C 、固有粘度が 0.77dl/g ）を用いた以外、実施例1と同様にして厚さ 40ミクロン の無延伸の複合フィルムを得た。このフィルムを用いて、実施例2、3と同様にして積層体を得た。この積層体は、表1に示したように、防汚性が不十分であった。

【0050】（実施例4）実施例1で使用した結晶性ポ

リエステル樹脂を 275°C のTダイスから押し出し冷却固化して厚さ 200ミクロン の未延伸シートを製膜した。次いでこのシートをロール延伸機により 85°C で縦方向に3.5倍延伸し、テンターにより 90°C で横方向に4.0倍延伸し、 220°C で熱固定した後、片面をコロナ放電処理をして厚さ 15ミクロン の逐次2軸延伸フィルムを得た。次いで、このフィルムのコロナ放電処理面上に、ジカルボン酸成分がテレフタル酸とイソフタル酸とアジピン酸であり、ジオール成分がエチレングリコールとシクロヘキサジメタノールである非晶性ポリエステル樹脂（ガラス転移点が 70°C 、固有粘度が 0.78 ）を厚さが 20ミクロン になるように 260°C で押し出しラミし、厚さ 35ミクロン の複合フィルムを得た。この複合フィルムを用いて、実施例2、3と同様にして積層体を得た。この積層体は、表1に示したように、各項目共に優れた積層体であった。

【0051】（比較例4）実施例4で得た結晶性ポリエステル樹脂からなる2軸延伸フィルムと、実施例2で使用する無地のポリ塩化ビニルシート及び実施例3で使用する図柄印刷をしたポリ塩化ビニルシートとを、各々ポリエステル系接着剤（大日本インキ化学工業（株）製ディックドライLX-75Aと硬化剤KW-40を5:1で混合）を用いてドライラミした後、エンボスロール、 130°C 、 5Kg/cm^2 でエンボス加工をした。この積層体は、表1に示したように、エンボスによる凹凸がほとんど賦形されていなかった。また接着力も充分あるとは言い難いものであった。

【0052】（実施例5）3台の押し出し機を用いて、結晶性ホモポリプロピレン樹脂（密度が 0.91 、MFRが 9.0 ）と無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂と実施例1で使用した非晶性ポリエステル樹脂とを各々溶解し、この順序で複合化するように 250°C のTダイスから共押し出し冷却固化して厚さ 22ミクロン の無延伸の3層複合フィルムを得た（ホモポリプロピレン樹脂層が 10ミクロン 、酸変性ポリプロピレン樹脂層が 2ミクロン 、非晶性ポリエステル樹脂層が 10ミクロン ）。このフィルムを用いて、別途用意した発泡ポリ塩化ビニルシートの無地品及び塩酢ビークリル系インキを使用した印刷品（各々、DOP30重量部含有、発泡倍率4倍、厚さ 250ミクロン ）と、非晶性ポリエステル樹脂層が発泡シートと接するようにして、温度 125°C 、圧力 10Kg/cm^2 で熱圧着と同時にエンボス加工をして、エンボス模様のついた積層体を得た。この積層体は、表1に示したように、各項目共に優れた積層体であった。

【0053】（比較例5）結晶性ホモポリプロピレン樹脂の代わりにエチレン-プロピレンラバー（密度が 0.88 、MFRが 10.0 ）を用いた以外、実施例5と同様にして積層体を得た。この積層体は、表1に示したように、防汚性が悪かった。

【0054】（比較例6）実施例5で使用した結晶性ホモポリプロピレン樹脂を250℃のTダイスから押出し冷却固化した後、片面をコロナ放電処理をして、厚さ19ミクロンの無延伸の単層フィルムを得た。このフィルムと実施例5で使用した発泡ポリ塩化ビニルシートとを、フィルムのコロナ処理面と発泡シートとが接するようにして、各々ポリエーテルウレタン系接着剤（大日本インキ化学工業（株）製 ディックドライLX-783A、硬化剤KA-80を2：1で混合）を用いてドライラミした後、エンボスロール、125℃、10Kg/cm²でエンボス加工をした。この積層体は、表1に示したように、エンボスによる凹凸の賦形が不充分であり、可塑剤のブリード防止性も不十分であった。また接着力も充分あるとは言い難いものであった。

【0055】（実施例6）実施例1で使用した結晶性ポリエステル樹脂、非晶性ポリエステル樹脂、実施例4で使用した非晶性ポリエステル樹脂、実施例5で使用した結晶性ホモポリプロピレン樹脂、酸変性ポリプロピレン樹脂、比較例5で使用したエチレン-プロピレンラバーを用いて、各々100ミクロンの無延伸シートを作成し、DOPの吸収量を測定した。結果を表2に示す。この表から判るように、非晶性ポリエステル樹脂は良好なDOPの吸収性を示した。このため、結晶性ホモポリプロピレン樹脂と酸変性ポリプロピレン樹脂はDOPの吸収性が悪いにもかかわらず、実施例5の積層体が良好な可塑剤のブリード防止性を示したと考えられる。

【0056】（実施例7）日本ビニル工業会の性能表示規程に基づいて、実施例2、実施例3、実施例4及び実施例5で得た積層体（ポリ塩化ビニルシートは無地と図柄印刷したものの方）の防汚性の評価を行った。結果

はいずれの汚れに対しても5級（汚れが残らない）で、非常に優れていた。なおこの評価方法は、水性サインペン（ペンテル 黒）、クレヨン（サクラ 太巻きの赤）、コーヒー（ネスカフェ ゴールドブレンド）、醤油（キッコーマン濃い口）の4種類の汚れを付着させ、24時間後、ママレモンの原液を紙または布に含ませて拭き取り、次いで水を紙または布に含ませて拭き取り、目視にて、5級（汚れが残らない）、4級（ほとんど汚れが残らない）、3級（やや汚れが残る）、2級（かなり汚れが残る）、1級（汚れが濃く残る）と評価するものである。

【0057】（発明の効果）本発明は、以上説明したような形態で実施され、以下に記載されるような効果を奏す。フィルムの構成を、防汚層とガラス転移点が35～100℃の非晶性ポリエステル樹脂層の少なくとも二層からなる複合フィルムとすることにより、防汚性、可塑剤のブリード防止性とエンボス加工性と熱圧着性の3つの特性を併せ持つ、優れた壁装材用フィルムが得られる。

【0058】防汚性、可塑剤のブリード防止性とエンボス加工性と熱圧着性の3つの特性を併せ持つ複合フィルムと、ポリ塩化ビニル基材とを、有機溶剤を用いずに熱圧着にて一体化することにより、有機溶剤に起因する各種の弊害が解決でき、意匠性に富んだ優れた壁装材が得られる。

【0059】防汚層を、融点が250℃以上の結晶性ポリエステル樹脂層、または結晶性ポリプロピレン樹脂層とすることにより、優れた壁装材用フィルム及び優れた壁装材が得られる。

【表 1】

	ポリ塩化ビニル 基材との接着力	エンボス 加工性	防汚性	可塑剤のブリーチ 防止性
実施例 2	◎	◎	◎	◎
実施例 3	◎	◎	◎	◎
比較例 1 基材無地	×	△	—	—
同、基材印刷	×	△	—	—
比較例 2 基材無地	◎	◎	×	○
同、基材印刷	◎	◎	×	○
比較例 3 基材無地	◎	◎	△	◎
同、基材印刷	◎	◎	△	◎
実施例 4 基材無地	◎	○	◎	◎
同、基材印刷	◎	○	◎	◎
比較例 4 基材無地	○～△	×	◎	◎
同、基材印刷	○～△	×	◎	◎
実施例 5 基材無地	◎	◎	◎	○
同、基材印刷	◎	◎	◎	○
比較例 5 基材無地	◎	◎	×	○
同、基材印刷	◎	◎	×	○
比較例 6 基材無地	○～△	△	◎	△
同、基材印刷	○～△	△	◎	△

【表 2】

	DOPの吸収量
実施例 1 の結晶性ポリエステル	◎
実施例 1 の非晶性ポリエステル	○
実施例 4 の非晶性ポリエステル	○
実施例 5 の結晶性ポリプロピレン	△
実施例 5 の酸変性ポリプロピレン	△
比較例 5 のエチレン-プロピレンラバー	×